

COerwent Information

Use of transition metal di:imine complexes as activator for per-oxygen cpds. - in oxidn., washing, cleaning and disinfecting agents

Patent Number : DE19529905

nal patents classification : C11D-003/39 C11D-003/395

• Abstract:
DE19529905 A Use of transition metal (III) complexes of formula (I) as activators for peroxygen cpds. in oxidn.-, washing-, cleaning- or disinfecting solns, is new. UM = Mn, Fe, Co, Ru or Mo; R = alkylene, alkenylene, phenylene or cycloalkylene (all opt. alkyl- or aryl substd. and being 1-12C such that within R, the shortest sepn. between the N atoms complexed with UM is 1-5C; X = H, OR3, NO2, F, Cl, Br or I; R1-R3 = H or I-4 C alkyl; Y1, Y2 = H or an electron-withdrawing substit; Z1,Z2 = H, CO2M, SO3M or NO2; M = H or alkali metal; and A = a charge-balancing the anionic ligand. USE - (1) are esp. useful as activators for peroxygen cpds, such as organic peracids, hydrogen peroxide, perborates, percarbonates and mixts, of these, in washing, cleaning and disinfecting agents.

ADVANTAGE - (I) have powerful bleach-catalysing effect at relatively low temps, of e.g. below 45 deg. C and thus give good bleaching of textile fabrics under energy-saving low temp. wash cycles. (Dwg.0/0)

• <u>Publication data</u>:

<u>Patent Family</u>: DE19529905 A1 19970220 DW1997-13 C11D-003/39 9p * AP: 1995DE-1029905 19950815 WO9707192 A1 19970227 DW1997-15 C11D-003/39 Ger 31p

AP: 1996WO-EP03467 19960806 DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-845027 A1 19980603 DW1998-26 C11D-003/39 Ger FD:

Based on WO9707192 AP: 1996EP-0928416 19960806; 1996WO-FP03467 19960806 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL Priority N° : 1995DE-1029905 19950815 Covered countries : 18

Publications count: 3 Cited patents: EP-392592; EP-408131; EP-458397; EP-549271; EP-630964; EP-693550; WO9623860

• <u>Accession codes</u> : <u>Accession N°</u> : 1997-133790 [13] <u>Sec. Acc. n° CPI</u> : C1997-043378 · Derwent codes : Manual code : CPI: D09-A01A D11-B01D E05-L02A E05-L02B E05-L03A E05-M Derwent Classes : D22 D25 E12

· Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee: (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s): BLUM H; DIEMERT K; KLAEUI W; MAYER B; PEGELOW U

> · Update codes : Basic update code:1997-13 Equiv. update code :1997-15; 1998-26

® BUNDESREPUBLIK ® Offenlegungsschrift @ DE 195 29 905 A 1

(6) int. Cl.a: C11 D 3/39 C 11 D 3/395

195 29 905

DEUTSCHLAND



PATENTAMT

(2) Aktenzeichen: 195 29 905 1 Anmeidatag: 15. 8.95 Offenlegungstag: 20. 2.97

(7) Anmelder: Henkei KGeA, 40589 Düsseldorf, DE (2) Erfinder:

Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Pegelow, Uirlch, Dr., 40597 Düsseldorf, DE: Mayer, Bernd, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Kläul, Wolfgang, Prof. Dr., 40225 Düsseldorf, DE; Diemert, Klaus, Dr., 40627 Düsseldorf, DF

(5) Aktivatorkomplexe für Persauerstoffverbindungen

Als Aktivatoren für Perssuerstoffverbindungen in Oxidetions-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslöeungen werden Übergangsmetell(III)-Komplexe der Formel

-SO₂M oder -NO₂ stehen, M für Wesserstoff oder ein Alkelimetall steht u A für einn is leungseusglich nehen Ahloniligenden steht, wobat Zi und Zi nicht Wasserstoff sind, wenn Y und/oder Yi ein Alkjirte sit und Zi und Zi eincht - SQA Mind, wenn Yi und/oder Yi ein Alkjirte sit ein Leit - Sicht - SGA Mind, wenn Yi und/oder Yi ein Alkjirt - der Alkxwyset mit 1 bis 4 C-Atoman, - NO, oder alt heliogen ist, wennedet. Wasch- und Reinigungemittel enthetten vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% bis 0,25

UM Mangan, Eisen, Cobelt, Ruthenium oder Molybdån ist, R für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenylen- oder Cyclosikyienrest steht, weicher gegebenenfalls sikyl- und/oder aryi-

lenrest seht, welcher gegebenerfelle allryt- und/oder anyl-substituter sein sehn, mit inegesent 1 ble 12 C-Afomen, wobbi innerhalb R der klürsete Abstand zwischen den mit K für -K, O-R, -N-Q, -F, -C, -R beer - Assent K für -K, O-R, -N-Q, -F, -C, -R beer - Assent seinen Allsyrest mit 1 ble 4 C-Anoma stehen, Y und Y unabhängig vonelenerfer für Wesserstoff oder einen allstromerserliebenden Substitutenten stehen, wo-bat Y und Y nicht gleichzeitig Wesserstoff sind, 2 und Z unabhängig vonelenerfer im Wesserstoff sind, 2 und Z unabhängig vonelenerfer im Wesserstoff, -Co_M,

Die folgenden Angeben sind den vom Anmeider eingereichten Unterlagen entnor BUNDESDRUCKEREI 12, 98 602 058/59

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Übergangsmetall-Diiminkomplexen vom sogenannten Salen-Komplextyp als Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren für Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinsektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H₂O₂ oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Urazione, Luktropiperazione, suturymanuse una cynaturate, auscruem Cartomasurtannyurine, uso-esonater Phinhaistureanhydrid, Carbonatureester, imbecondere Narium-nononony-hepstullionat, Narium-iononanony-hepstullionat und acylierte Zuckerderivate, wie Pennacerylgiukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen laam die Bietichwirkum Wähiger Peroxidikotien so weit gesteligert. werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungs-temperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 oder EP 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht, vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farbveränaus ihnen und der Persauerstoffwerbindung entstehenden oxioterenden intermenate, die Verlauf unt er Faubertam derung gefährert Tertilien und im Externfall der oxidativen Tertilischklügung. Aus der europäischen Patentamendung EP 630 964 sind bestimmte Mangankompleze, insbesondere vom Salen-Typ bekannt, welche keinen ausgeprägten Elfekt hinsichtlich einer Bleichverstafzung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Tertilisteren nicht entfährben, aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem Schmutz oder Farbstoff bewirten. ken können. Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Perverbindung bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 45°C zum Ziel

Es wurde nun gefunden, daß Übergangsmetallkomplexe, deren Liganden ansonsten den aus Salicylaldebyd und Bisaminen zugänglichen Bis-Schiff sehen Basen entsprechee, eine deutlich starkere bleichkeatslysierende Wirkung haben, wenn der sich vom Salicylaldebyd ableitende aromatische Ring elektronenverschiebende Sub-wirkung haben, wenn der sich vom Salicylaldebyd ableitende aromatische Ring elektronenverschiebende Substituenten trägt.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel

UM für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht,

R für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenylen- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,

X für -H, -OR3, -NO2, -F, -Cl, -Broder - J steht, R1, R2 und R3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,

YI und Y2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen. wobei Y1 und Y2 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

wober 1 und 1 man genetating was stated and 2 und 2 un

A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht,

wobei Z¹ und Z² nicht Wasserstoff sind, wenn Y¹ und/oder Y² ein Alkyfrest ist, und Z¹ und Z² nicht -SO₃M sind wenn Y1 und/oder Y2 ein Alkyl-oder Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen, -NO2 oder ein Halogen ist,

als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungsoder Desinfektionslösungen.

Bevorzugtes Übergangsmetall UM in den Verbindungen der Formel (I) ist Mangan.
Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß Formel (I) gehören solche, in denen R eine Methylengruppe, 1.2-Ethylengruppe, 1.3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosubstituierte 1.3-Propylengruppe, 1.2-Cytcloalkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1.2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.

Zu den im Sinne der Erfindung elektronenverschiebenden Substitutenten Y1 und Y2 in Formel (I) gehören die 15 Hydroxygruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxgruppen, die Nitrogruppe, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, die Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkyliert oder -aryliert sein kann, lineare oder verzweigtkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, lineare oder verzweigtkettige Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können. Vorzugsweise weisen die Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C-C-Doppelbindungen enthalten können, mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring auf. Zu den bevorzugten Alkenylsubstituenten gehören die Allyl- und die Vinylgruppe. Vorzngsweise stehen die Substituenten Y¹ und Y² in 5-Stellung. Zu den bevorzugt verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) gehören solche, bei denen Y¹ und Y2 identisch sind.

Zu den Alkytresten mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere R1, R2 und R2, gehören insbesondere die Methyl-, 25

Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppe.

Der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (I) kann ein- oder mehrwertig sein, wobei er im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetall-Atome mit den genannten organischen Salen-Liganden neutralisieren kann. Vorzugsweise handelt es sich um ein Halogenid, insbesondere Chlorid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder um das Anion einer Carbonsaure, wie Formiat, Acetat, Benzoat 30 oder Citrat.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) können nach im Prinzip bekannten Verlahren durch die Reaktion von Salicylaldehyd oder entsprechenden Ketonen (wenn R¹ und/oder R² ungleich Wasserstoff), welche gegebenenfalls die oben definierten Substituenten Y1, Y2, Z1 und/oder Z2 tragen, mit Diaminen H2N-R(X)-NH2 und weiterer Umsetzung des so erhältlichen Salen-Liganden mit Übergangsme- 35 talisalzen bergestellt werden, wie dies zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 630 694 oder von B.B. De, B.B. Lohraj, S. Sivaram und P.K. Dhal in Macromolecules 27 (1994), 1291 – 1296 beschrieben worden ist

Ein Bleichkatalysator gemäß Formel (I) wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbanschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von auf dem Textil befindlichen Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelöstem Schmutz und das oxidative Zerstören von in der Waschflotte befindlichen Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufzieben können.

Weitere Gegegenstände der Erlindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinsektionsmittel, die einen oben beschriebenen Bleichkatalysator gemäß Formel (I) enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauer-

stoffverbindungen unter Einsatz eines derartigen Bleichkatalysators.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung kann der Bleichkatalysator im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte 50 und bei der Desinfektion.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und der Bleichkatalysator gemäß Formel (I) miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der 53 Persauerstoffverbindung und des Bleichkatalysators zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter-Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das den Bleichkatalysator und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, 60 wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff es vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an Bleichkatalysator hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtern Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,1 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Aktivator pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch

DE

195 29 905 A1

über- oder unterschritten werden

Ein erfindungsgemäßer Wasch, Reinigungs- oder Desinficktionsmittel enthält vorzugsweite (0,025 Gew., 46). in 25 Gew., 46) is 10, Gew., 46 is 1

Die erfindunggemäßen Wasch, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere puberformige Feststoffe, homogene Läusungen oder Supensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten Bleichkatalysator im Prinzip alle bekannten und in derurigen Mitteln üblichen Inhalustoffe enhalten. Die erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Budderpubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Läusungsmittel, Enzymes, Seugeustrierungsmittel, Elektropte, p.H. Regulatoren und weiter Hältstoffe, wie opisische Aufheller, Vergrauungsinhbitoren, Farbübertragungsinbibtoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktbörstoren, Farb- und Duttaroffe, enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannte Inhalststoffen übliche aufmikrobielle Wirkstoffe enthalten Derartige antmikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht

über 10 Gew.-%, besonders hevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Die erfradungsgemällen Mittel können ein oder mehrer Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignen einkönnische Tenside sind mit en Stenden einkonische Tenside sind insbesondere Alleyfgtyksiolde und Ethneyferungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alleyfgtyksioden oder inseren oder verweigten Alkoholen mit jeweit 12 bis 18 C-Atomen im Altyteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 his 10 Alsylethergruppen. Weiterhin sind entsperchende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von H.Alleyfannen, veinladen Dollen, Fettsturvesteren und Fettsturvensiende, die hinsichtich des Alfyfteits den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylvens der verstellt und der verstellt der verstellt und der verstellt und Stenden der verstellt und de

Gerignete autonische Tenside sind insbezoodere Seifen und solche, die Sulfas oder Sulfonsa-Gruppen mit bevorzugt alkalionen als kainonen enhalten. Verendhöre Seifen ind bevorzugt al kaliaiszke der gesattigten oder ungesättigten Petsaluren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derarige Fetsaluren können auch in nicht voltstäter die gesutralisiener Form eingestest werden. Zu den hrauchbaren Tensiden des Sulfas 1979 gehören die Stäte der Schwefelsfaurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfasierungsprodukte der genannen nichtonischen Tensiden int inderignen Ethonyfelurungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören die Sulfonation der Sulfasierungsgrad zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lienaren Alkylhenzolaufonate mit 9 bis 14 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monolen mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyloder stütsteren entstehen.

Derratige Tenside sind in den erfindungsgemåßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von orzugsweise 5 Gew.-% in 50 Gew.-%, in blosconder von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, entbalten withrend die erfindungsgemåßen Desinfektionsmittel vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Gew.-% bis 5

Als geeignete Persauertoffverbindungen kommen imbesondere organische Persäuera, Wasserstoffperoxid unt ernde melnigungsbedingungen Wasserstoffperoxid apleebned en organische Sahz, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilkat, in Betracht. Sofern feste Perverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese nörm von Petwern oder Granzulens erwerndet werden, die auch in im Pranzip bekänner Weise unshält sein-können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in form diese entshaltender Mittet, die prinzipiell auf blichen Wasser. Aesignagen voor De Desinfektionsmittelbestandetie enthalten können, zu der Reinigungslunge zuggeben werden. Besonders bevorzugt wird Alksligerentrohant, Alksligherohart-Monohydra oder Wasserstoffverbindungen erweiten gestellt werden der Sofern wird gestellt werden. Des sonders bevorzugt wird Alksligerentrohant, Alksligherohart-Monohydra oder Wasserstoffverbindungen erweiten gestellt werden der Sofern wird gestellt werden. Des sonders bevorzugt wird Alksligeren von auf Alksligeren von der Wasserstoffverbindungen entstallt, sind diese in Mengen von vorzugweites nicht über 50 Gew. %, insbesondere von 5 Gew. 4% bis 30 Gew. 4%, vorhanden, währen in den erfündungszemBelle Desinfektionsmittelt vorzugweise von 0.5 Gew. 4% bis 40 Gew. 4%, insbe-

sonders von 5 Gew. 46 bit 20 Gew. 46, an Persauerstoffverbindungen enhalten sind. Ein erifindungsgemäßek Mittel enhalth vorzugswise wasserfolkiehen und/oder wasserunlöstlichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöstlichen organischen Buildersubstanzen gehören Aminopolyeinzbonsturen, insbesonders Nittiotriessistatur und Ethylendiaminterressigsture. Polyphosphonsturen, insbe-

DE 195 29 905

sondere Aminotris-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis-(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie polymere (Poly-)carbonsauren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättiger Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekillmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie 10 Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vmylalkohol und/ oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C3-C4-Carbonsäure und vorzugsweise 15 von einer C₃—C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer bezie-hungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄—C₆-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C₄—C₆-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkobol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C1-C4-Carbonsäu- 20 ren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew. % bis 95 Gew. %, insbesondere 70 Gew. % bis 90 Gew. % (Meth)acrytsäure bzw. (Meth)acrytat, besonders bevorzugt Acrytsäure bzw. Acrytat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew. % bis 40 Gew. %, vorzugsweise 10 Gew. % bis 30 Gew. % Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 25:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C1-C4-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew. % bis 30 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsaure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrysalure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew. % bis 30 Gew. %, vorzugsweise 15 Gew. % bis 25 Gew. % Methallylsulfonsaure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew. % bis 40 Gew. %, vorzugsweise 20 Gew. % bis 40 Gew. % eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist 35 Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 40 10000 auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in form wäßriger Lösungen, vorzugsweise 1000 auf. Sie Konnen, inbestoniere zu Freiseuten jusseel: in form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingestetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Sätze, insbesondere ihre Alkalisatze, eingestetzt. Derartige organische Buildersubstanzen können gewinschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew. 46, insbesondere

bis zu 25 Gew.- wund vorzugsweise von 1 Gew. w bis 8 Gew.- wenthalten sein. Mengen nahe der genannten 45 Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsge-

mäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtripolyphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße Uber 30 μm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 μm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden

kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid 60 zu SiO2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhāltnis Na2O:SiO2 von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portile im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:19 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der 65 Herstellung erfindungsgemäßer Mittel bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichstilikate der allgemeinen Formel Nasjück_2+tyHjO eingesetzt, in der x. das sogenannte

...

Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch β-Natriumdisilikate (Na;Si;O3·yH;O) bevorzugt, wobei 8-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. 8-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalistilikaten bergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0.452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowobl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu

kristallinen Alkalislikus vorzugsweise 1: 26 is 2: 1 und insbesondere 1: 1 bis 2: 1.

Bulldersubstaaren sind in den erfindungsgemlich Wasch- oder Reinjungsmitteln vorzugsweise in Mengen bzu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, entbalten, während die erfindungsgemlichen Desialektionsmittel vorzugsweise fer von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexieren Bulldersubstaaren sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, inbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwernstallkomplexierenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolybonsbatteren Amfiniscopiorhonsbatteren Amfiniscopiorhonsbatteren Amfiniscopiorhonsbatteren und reinstalle und der Gruppe umfassend Kalles Salze sowie deren Geminopolybonsbatteren und Fernander und Salze sowie deren Geminopolybonsbatteren und Fernander Geminopolybonsbatteren und Fernander Geminopolybonsbatteren und Fernander Geminopolybonsbatteren und Fernander Geminopolybonsbatteren und Gemen wasserfolische Salze sowie deren Geminopolybonsbatteren und Gemen Gemen Geminopolybonsbatteren und Gemen Gemen Geminopolybonsbatteren und Gemen Gemen Geminopolybonsbatteren und Gemen Gemen Gemen Gemen Gemen Gemen Geminopolybonsbatteren und Gemen Gemen Geminopolybonsbatteren und Gemen Gemen Gemen Gemen Gemen Gemen Geminopolybonsbatteren und Gemen Gemen Geminopolybonsbatteren und Gemen G

sche, enthalten.

Ab Euryme kommen stolche aus der Klasse der Proteasen. Lipasen. Curinasen, Amylasen, Pullulansen, Callulasen, Okidasen und Pervickasen sowie deren Gemische in Frage Besondern gegeinest ind aus Plazen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus ischeniformis, Streptomycae griseus, Humicola lanugimosa, Humicola innolenn, Paeudomonas pesudoalegienes oder Pseudomonas tepsudoalegienes oder Pseudomonas tepsudoalegienes der Pseudomonas tepsudoalegienes der Pseudomonas tepsudoalegienes der Seudomonas der Se

0,7 Gew.-%, enthalten.

"Au den in den erfadungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pasitiser Form vorliegen verwendbaren organischen Löusungsmitten gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Meisteno, Elahanol, Elahanol, Esopropanol und tert. Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Elhylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitsbaren Elder. Derartige wastermaschbarte Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desindektionsmitteln orgrungswisse institut bare 30 Gew., 4%, insbesondere von 6 Gew., 4% bis 2 Gew., 4%, ordandet.

Zur Einzellung eines gewinschien, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbtregbenden pirk-Verreit kommen die erifnungsgemähen Mittel systeme und unwelverträgliche Säuren, inbebotodere Citronensture, Essigalure, Weinsture, Apfelsture, Milchsture, Glykolsture, Bernsteinsture, Glutarsture, und/oder Adipsinature, aber such Minersläturen, inbesondere Schweleslaure, oder Basen, inabesondere Ammonium- oder Albalihydroxide, enthalten Deraritge phi-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln overungsweise nicht über 20 Gew.-M., inabesondere von 12 Gew.-Me, öhrt 7 Gew.-Me, enthalten

Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mirtel bietet keine Schwierigkeiten und kann im Prinzip beiten der Misse, zum Beitpeli duchn Spathrockenn oder Granutalion erfolgen, vobei Perauserstoffverbindungstellt und den Spathrockenn oder Granutalion erfolgen, vobei Perauserstoffverbindungstellt beichkaufsator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mirtel mit erhöhtem Schuligsweite, imbesondere im Bereich von 659 gl. bis 950 gl., ist ein aus der europsischen Patentschrift EP 485 929 bekanntes, einen Etrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzug. Erfindungsgemen Patentschrift erhöhten fer in Franz her der sonstige blichte Löunggmittel enthaltender Löungen werden besonders vorreilbaft durch einfaches Mischen der Inhaltstoffe, die in Substanz oder als Löung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, bergestellt.

Beispiele____

Beispiel 1

In einer Lösung, die 25 mg Morin in 995 ml vollentsaltzem Wasser enthielt, wurden 98 mg Natriumperborst-Monohydrat gelöst. Der pit-Wert wurde auf 925-einegstellt und mit Hille eines pit-Hista-Gerites während der gesamten nachfolgenden Meßdauer bei diesem Wert gehalten. Beenso wurde die Temperaur konstant bei 20°C gehalten. 0,5 m einer Lösung, die den zu testenden Bleichstadhyastor in einer Konzentralion von 50 ppm bezogen auf Übergangmetall (Mr) enthielt, wurden zugestend werden Konzentralion von 50 ppm bezogen auf Übergangmetall (Mr) enthielt, wurden zugestend der nachfolgenden Tabelle tind die Werte [ür die montennale Endfahrbus (Di. Derechhet nach Di. o. 1 E(d) — E(D)/E(O) + 100, angegeben.

为行所有数字中书·司 Best Available Copy

7210 10 2 10

DE 195 29 905 A1

Getestet wurden die nach bekannten Verfahren hergestellten Komplexe [NN'-Bid[2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methylen-[1-2-diaminocytolhexan]-mangan-(III)-blord (Eli-Formel (I) mit UM = Mn, R = 1.2-Cycloherten, Y = Y = V = Vnyl, R' = R' = X = Z' = Z' = H, A = O]) und [NN'-Bid[2-hydroxy-5-direphenyl)-methylen-tyl-en ylen, Y = Y = Ymly, K = K = A will see to the control of the total control of the tion von 6 Gew.-%, ebenfalls getestet (V4).

Tabelle 1 Prozentuale Entfärbung in Abhängigkeit der Zeit

Substanz	8 Minuten	15 Minuten	30 Minuten
E1	64	- 75	88
E2	69a)	82	87b)
V1	31	44	58
V 2	33	39	48
V3	37	42	· 53
V4	35	63	84

- Wert nach 5 Minuten
- Wert nach 28 Minuten

Man erkennt, daß durch die erfindungsgemäßen Verwendungen (E1 und E2) eine signifikant bessere Bleich- 40 wirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED in wesentlich höherer Konzentration (V4) und als bei Verwendung der aus EP 630 964 bekannten ähnlichen Komplexverbindungen (V1 his V3).

35

Beispiel 2

In einem Launderometer wurden unter Verwendung eines bleichaktivatorfreien Waschmittels B1, enthaltend 16 Gew. % Natriumperborat-Monohydrat, ein mit Currysauce-Ol verunreinigtes Gewebe aus weißer Baumwole bei 30°C 30 Minuten gewaschen. Nach Spülen und Trocknen wurde die Remission (Meßwellenlänge 460 nm) des augenscheinlich sauberen Testgewebes photometrisch bestimmt. Zusätzlich wurde in gleicher Dosierung ein 50 Mittel B2, das 6 Gew.-% TAED und 94 Gew.-% B1 enthielt, unter den gleichen Bedingungen getestel. Den aus diesen Vergleichsversuchen erhaltenen Werten ist der unter Einsatz eines Mittels, das B1 und den Komplex E1 in

einer Konzentration von 25 ppm bezogen auf Mangan enthielt (M1), klar überlegen (Tabelle 2).

Remissionswerte [%]

Mittel	Remission	
B1	48,1	
B2	47,0	
MI	51,0	

Patentansprüche

1. Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I),

$$\begin{array}{c|c}
R^2 & X & R^1 \\
\hline
N & N & Y^2 & Y^1 \\
\hline
Z^2 & O & Z^1
\end{array}$$

in der

45

55

UM Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän ist,

R für einen Alkylen, Alkenylen, Phenylen- oder Cycloalkylenrast steht, welcher gegebenenfalls alkylund/oder arylsubstuniert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomea, wobei innerhalb R der kürzeste
Abstand zwischend den mit UM komplexierenden N-Atomea 1 bis 5 C-Atome beträgt,

Xi (II.—H. —OR.) — N.—N.—F. —CI.—Broder — J steb,
 Xi (II.—H. —OR.) —N.—N.—F. —CI.—Broder — J steb,
 Ri, R. und N.—N. Sweethender für Wasserstoff oder einen Alkyfrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,
 Yu und Y9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen, wobei Y und Y9 einkti gleichzeitig Wasserstoff sind,
 Zi und Z9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, —CO₂M, —SO₃M oder —NO₂ stehen,

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht und

Aller einen indungsausgleichenden Anionilganden steht, weber 21 und 27 incht – SO₃M sind, ven hat 27 und 27 incht – SO₃M sind, ven n? und oder 17 ein Alkytest ist, und 27 incht – SO₃M sind, ven n? und/oder 17 ein Alkyt oder Alkozysett mit 1 bis 4 C-Atomen, – NO₃ oder ein Halogen ist, aktivationen für Perausertolfforbindungen in Oxidations, Wesch, Reinigungs - oder Desinfektionslässunder in Understand und der Societation für Perausertolfforbindungen in Oxidations, Wesch, Reinigungs - oder Desinfektionslässunder in Understand und des Societations in Understand und des Societations in Universität in Univer

gen. 2. Verwendung von Komplexen der Formel (I) zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Trytilien.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall UM im Komplex der Formel (f) Mangan ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel (I) eine Methylengruppe, 12-Ethylengruppe, 13-Propylengruppe, 12-Ethylengruppe in 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 12-Cyclohekylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 12-Cyclohekylengruppe.

grupp, oder eine o Phenyleagruppe lät.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4. dadurch gekennzeichnet, daß Y¹ und Y² in Formel (f)
unter der Hydroxygruppe, Alloxygruppen mit 1 bis 4. C-Atomen, Aryloxgruppen, der Nitrogruppe, den
Halogenen, der Anninogruppe, welche auch mono- oder dialkyliert oder -aryliert sein kann, den linearen
oder verzweigkeiteigen Alkyruppen mit 1 bis 4. C-Atomen, Cycloalkyfurppen mit 3 bis 6. C-Atomen, linearen oder verzweigkeiteigen Alkyruppen mit 2 bis 5. C-Atomen, und Arylgruppen, welche ibrerseits
die vorgenannen Substitutenen ragen können, ausgewählt werden.

die vorgenammen auch einem der Ansprüche I bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Y'und Y' in Formel (I) unter den Altenylgruppen, welche I oder 2 C—C-Doppelbindungen enthalten, wobei mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolfing steht, ausgewählt werden.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkenylgruppe die Allyl- oder Vinylgruppe ist.

pe ist.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formei (1) die Substituenten Y¹ und Y² in 5-Stellung stehen und/oder identisch sind.

8. Verwiedung nach einem der Ansprüche I bis 8, dedurch gekennzeichnet, daß der ladungsausgleichende "Anionligand An in dem Verhindungen der Formel (1) ein- oder mehrwerte jist, wobei es im letzteren Fellenkindigen der Formel (1) ein- oder mehrwerte jist, wobei es im letzteren Fellenkindigen ein der Salen- Liganden neutralisiert und insbesondere ein Halogenit, ein Hydroxid, Heastungsrophosphat, Perchöroxi doer das Anion iener Carbrionstaure ist.

Halogenid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder das Anion einer Carbonsaure ist.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche i bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß R, R* und R* unabhängig
voneinander aus den Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und terr-ButylGruppen ausgewählt werden.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persauen, Wasserstoffperoxid, Perborat

und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.

12 Wasch., Kenigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0025 Gew.4% bis 25 Gew.4%, insbesondere 0,01 Gew.4% bis 0,1 Gew.4% eines Bleichkatalysators gemäß Formel (I) neben Bleichkantjader Desinger over begrießen Inhaltstoffen enhält.

Best Available Copy

DE 195 29 905 A1

13. Waschmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es 5—50 Gew.-%, insbesondere 8—30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid. bis zu 60 Gew.-%, insbesonder 5—40 Gew.-% Bulldersubstanz.

bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,2-0,7 Gew.-%, Enzym,

bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 6-20 Gew.-%, organisches Lösungsmittel aus der Gruppe umfassend
Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen sowie deren Gemische und die aus diesen Verbindungsklassen ableitbaren Ether,

bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1,2-17 Gew.-% pH-Regulator,

enthält.

14. Waschmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen nicht über 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthālt.

15

20

25

45